

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-161502

(43)Date of publication of application : 11.07.1991

(51)Int.Cl.

D01D 5/00
 // B29C 47/00
 D01D 5/08
 D04H 1/70
 D04H 1/72
 D04H 3/07

(21)Application number : 01-299725

(71)Applicant : I C I JAPAN KK

(22)Date of filing : 20.11.1989

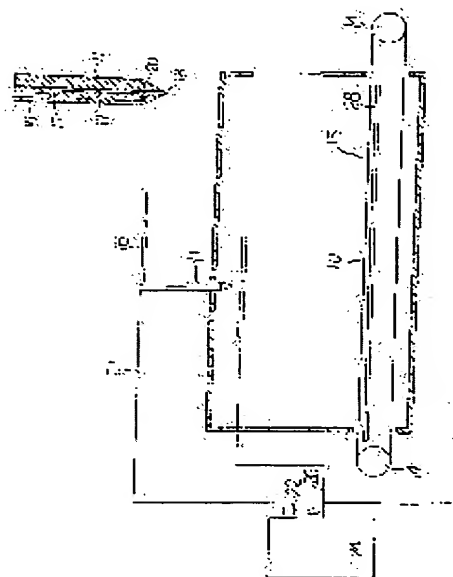
(72)Inventor : KANEKO AKINARI
 HITOMI CHIYOTSUGU
 HOSHIKAWA JUN

(54) PRODUCTION OF ELECTROSTATIC SPUN YARN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-quality electrostatic spun yarn free from clogging while stably drawing a fibrous article for a long time by using polytetrafluoroethylene to a jet nozzle for producing a fibrous substance by a electrostatic spinning method.

CONSTITUTION: For example, a nozzle 11 being conical in the top and having a connecting part 17, jet port 18, path 19 of jet port is made of polytetrafluoroethylene and inner diameter is formed into 0.2mm. Several ten KV voltage is applied to the nozzle 11 and 0-10KV voltage is applied to a substrate 12, preferably provided in the position opposite to the nozzle and yarn spinning liquid is allowed to flow at a flow rate of 1-50cc/hr from the jet outlet 18 and spun onto an grounded metal plate 28 to provide the aimed electrostatic yarn.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-161502

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月11日

D 01 D 5/00
 // B 29 C 47/00
 D 01 D 5/08
 D 04 H 1/70
 1/72
 3/07

D 7438-4L
 A 7425-4F
 C 7438-4L
 A 7438-4L
 C 7438-4L
 A 7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 静電紡糸の製造方法

⑰ 特 願 平1-299725

⑱ 出 願 平1(1989)11月20日

⑲ 発 明 者 金 子 明 成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
 株式会社技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 人 見 千 代 次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
 株式会社技術研究所内
 ⑲ 発 明 者 星 川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
 株式会社技術研究所内
 ⑳ 出 願 人 アイ・シー・アイ・ジ 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル
 ャパン株式会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

静電紡糸の製造方法

2. 特許請求の範囲

紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上で捕集する静電紡糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフロロエチレンとすることを特徴とする、静電紡糸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明による静電紡糸の製造法により得らる繊維は、下記のように種種の分野に適用される。

(1) 液晶表示装置

これは、光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで、光透過性が変化するよう液晶材料を選択的に制御できる装置であり、具体的には、英国特許出願 8729344 号、8812135.5 号及び特願平1-128000号に記載されているよう

に偏光板を用いることなく、透明導電膜付基板に挟持された繊維状基材に液晶を含浸させて構成された光散乱型液晶素子である。

(2) 繊維フィルター

種々の紡糸繊維をカード又はステッチング機械のような繊維機械で処理して繊維フリースを製造する方法は知られており、その繊維構造はフリースを流すガスに含まれる塵芥の粒子がフリースによつて保留されるようなものであるから、このようなフリースをエアフィルターとして使用できる。そのようなフリースの効率、大部分繊維の微細さと密度如何に依るものである。が過作用に関する別の重要な影響は、繊維の静電氣的帯電であり、これはフリース内に強力で不均一な電場を作り、それによつて帯電した又は帯電してない塵芥の粒子をその繊維面に附着させ、接着力によつてその表面に保留するのである。この種の電荷は繊維材料がフリースを形成するように処理されている間に、例えばその繊維材料内の摩擦によつて発生し得る。種々の材料で作られる繊維混合

物をこの目的のために使用することも又知られており、それらの各種の材料は互の摩擦の結果異なる帯電をするので、電位差と不均一な電場が繊維の間に発生する。

非常に微細な繊維を強力で安定した電荷と結合できると、最良のフィルター効果を期待できる。

従来の紡糸方法は一般に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の繊維の厚みを提供する。 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさの粒子を効果的に保留するような微細な臨界フィルター即ち“完全なフィルター”を製造するために微細な繊維が必要なのである。

(3) 多孔性シート状製品

多孔性シート状製品は多くの場所で用いられ、この製品を作る材料はこれと接触する化学薬品に不活性であることが必要である。この明細書で用いる「不活性」とは、製品が使用中に露出される環境に対し十分に不活性で機能的寿命を有し得ることを云う。このような製品の代表例は、電解電池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分透析膜その他である。これら製品を作る材料が適

しく、静電的に沈着した繊維被覆を使用すれば、これらの臨界的要件の多くに適合することが判つた。主要な要件としては例えば次のものがある。

- ㊦ 極小の繊維直径（細胞寸法に関して小さいこと）、従つて $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 特に $0.5\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の繊維直径は殊に適切である。
- ㊧ ライニングは、その中への細胞の侵入を許容するのに十分に多孔性であるべきであり、そのため理想的には、平均気孔寸法は、 $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 好ましくは $7\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ のオーダーであるべきである。
- ㊨ 好ましくはライニングは、厚さが $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のオーダーであるべきである。
- ㊩ ライニングは、上記の諸性質を損なわない方法を含むある種の適切な手段によつて、そのライニングされるべき物品に対して、接着可能であるべきである。
- ㊪ ライニングは身体に対し、またはそれと接触するようになる身体細胞もしくは体液に対して有害な物質を含有すべきでない。

当な性質を与えるときには、製品は例えば非濡れ液体（非親和性液体）から濡れ液体（親和性液体）を分離するのに用いられる。

(4) 生体内で体液と接触した状態で導管補綴材として用いるための管状の静電ファイブリル製品（医療分野）

血液およびリンパ液のような体液と接触する構成要素に対するライニングまたは表面材の形体の、静電紡糸繊維からなる成形マツト補綴材が与えられる。かかるマツトは、管状である。

例えば人工心臓およびその他の循環補助器具の壁上の満足すべき血液および体組織相容性表面の開発の困難、ならびに損傷した自然および人工血管に対する相容性ライニングの開発の困難は、安全な人工器官および組織の開発を妨げている。そのような人工器官および組織の表面上に適切な物質の薄い繊維のライニングを沈着させることによつて、それらの血液およびその他組織液相容性を改善できることがわかつた。しかしこの目的のためには、そのライニングは極めて薄いことが望ま

しく、静電紡糸法によれば、被覆されるべき物品の表面またはその陽もしくは陰レプリカを静電紡糸法における捕集体とすることによつて、当該物品の寸法および輪郭に完全に一致するようにかかるライニングを形成する方法が与えられる。

そのようなライニングの製造に適切な物質としては重合体物質、特に不活性重合体物質がある。好ましい物質の例として、フッ素化炭化水素（例えば適当な分散剤中の分散液から都合よく紡糸できるポリテトラフルオロエチレン）および溶液から紡糸できるポリウレタンが挙げられる。

(5) その他

$1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に細粒化された繊維により、酵素、微生物を吸着固定して、細胞培養やバイオリアクター用の固定化繊維状担体への利用も考えられる。（従来技術）

本発明による繊維状集合体は主として、紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上で捕集する静電紡糸法を改良して製造され

る。

液体、例えば繊維形成物質を含有する溶液の静電紡糸法は、公知であり、多くの特許明細書ならびに一般文献に記載されている。

静電紡糸法は、有端電極を用いて液体を電場内に導入し、それにより液体に電極に向つて吸引される性質をもつ繊維を形成させる工程を包含する。液体から引き出される間に繊維は普通硬化する。硬化は、例えば単なる冷却（例えば液体が室温で通常固体である場合）、化学的硬化（例えば硬化用蒸気での処理により）または溶媒の蒸発（例えば脱水により）で行なわれる。製品の繊維は、適宜に配置した受容体上に捕集され、次いでそれから剥離することができる。

静電紡糸法によつて得られる繊維は細く、直径が0.1～2.5ミクロンメートルのオーダーである。

繊維が適切な厚さのマットの形体で捕集される場合に、そのようにして得られるマットの固有の気孔性の故に、繊維は、繊維の組成、繊維の沈着密度、繊維の直径、繊維の固有強度ならびにマッ

トの厚さおよび形状に応じて、広汎多種の用途をもつ不織材料を与える。そのようなマットを他の物質で後処理して諸性質を改変すること（例えば強度または耐水性の向上）も可能である。

それぞれが最終製品に所望の特性を与える複数の成分を含む液体を紡糸するか、または同時に沈積して緊密に混合した異なる物質の繊維集合体をもつマットを形成する異なる組成の繊維を別々の液体源から紡糸するかのいずれかにより、繊維の組成を調節して、種々の性質をもつ繊維を得ることができる。別法は、（例えば受容体表面上に沈積する繊維を時間の経過につれて変えることにより）沈積した種々の繊維の複数の層（または同じ物質の繊維であるが異なる特性、例えば直径をもつ繊維の複数層）をもつマットを作ることである。例えばそのような変化を生じさせる一方法は、繊維を静電紡糸する複数組の紡糸口金に対して連続して移動受容体を通過させ、受容体が紡糸口金に対して適当な位置に過したときに繊維を連続して沈積させることである。

ここで、「マット」なる用語は、静電紡糸繊維の沈積物からなる繊維状集合体を意味する。

上記した有端電極を用いた静電紡糸の製造法は特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭55-76156号の公報に記載されているが、有端電極兼噴出口ノズル（以下、ノズルと称する）の材質については、細かい記載はなく、公報の中の図から判断して、導電性ノズルを使用していると考えられる。又、特願平1-128000号においては、タフノール（TUFNOL 登録商標）が用いられる。又、それ以外には、この種のノズル用材料としては加工性、耐溶剤性の点から見て、ポリアセタールが使用されている。

（発明が解決しようとする課題）

静電紡糸法においては、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-617号、同63-543号の公報に記載されているように、導電性ノズルを用いて紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくし

て形成された繊維を電極上でシート状その他適宜の形態で長時間にわたつて捕集すると、繊維を引出す紡糸現象（以下、スプレーと呼ぶ）が不安定で、時間とともにその方向や、拡がりの度合いが変化したり、途中、何回にもわたつて目づまりによる断続的なスプレーとなつたりする。

又、特願平1-128000号に記載されているタフノールのノズルを用いても、ポリアセタールのノズルを用いても、同様な不安定現象が発生する。このような現象は大量生産を考慮した場合、製品の安定生産を困難とさせ、非常に重要な問題となる。本発明の目的は、この問題を解決することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明において、紡糸液の高分子ポリマーとしてはポリビニールアルコール（以下PVA）、ポリビニールブチラール（以下PVB）、ポリアクリルニトリル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリウレタン、フッ素化炭化水素、ポリエステルポリアミ

ド及びポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキッドなどを用い、これらを溶解可能な溶媒に溶解させ、もしくは分散可能な溶媒に分散させ、紡糸液を得る。

紡糸液は静電紡糸法により、電場内に導入し、電極に向かつて吸引される性向をもつ繊維となる。生成した繊維は適宜に配置した受容体上に捕集される。

本発明は、前述した目的を達成するため、かかる静電紡糸装置における有端電極兼噴出口（以下、ノズルと称する）の材質をポリテトラフロエチレンとすることを特徴としている。

（実施例）

以下、図面を参照しながら、この発明の実施例について説明する。

さらに図をもつて詳しく説明する。

紡糸液を静電電界中へ導入するには、任意の便宜な方法を用いることができ、例えば我々は、紡糸液をノズルに供給することによつて、紡糸液を電界中の適切な位置に与え、そのノズルから、紡

繊維が引き寄せられる表面は、ドラムの表面のような連続表面であり、その連続表面上にベルトを通過させて、形成されてベルトに付着した繊維がそのベルトによつて運ばれて、荷電領域から引き出されるようになっていく。そのような構成は、添付図面に示されている。第1図で、1はアースした注射器で、繊維の生産速度と関連した速度で、紡糸液を貯槽から供給される。ベルト2は駆動ローラ3および遊びローラ4で駆動される金網で、これに対して、発生器5（図面ではグアン・デ・グラフ装置）が静電荷を与える。ベルト2からの繊維状集合体6の除去は任意手段例えば吸引またはエアージェットによつて、あるいはベルト2から繊維状集合体の剥離を行うのに十分な荷電を有する平行な第2ベルトによつて、行うこともできる。図面では、繊維状集合体は、ベルトに対し回転するローラ7により取上げられる。

ノズルの荷電表面からの最適距離は、極めて簡単な試験により決定できる。例えば、20KVオーダーの電位を有する荷電表面を用いるときは、

糸液を電界によつて引出して、繊維化を生じさせた。この目的のためには、適宜な装置を用いることができ、例えば我々は、紡糸液を注射器筒から接地注射針の先端へ供給し、その先端を、静電気荷電表面から適切な距離に配置しておいた。すると、針先端を去るときに、針の先端と荷電表面との間に繊維が形成された。

紡糸液の微細滴を、当業者には自明の他の方法で電界内に導入することもでき、その際の唯一の要件は、それらの液滴を、電界内において繊維化が起こりうるような距離に、静電気荷電表面から離して保持しうることである。例えば、紡糸液滴を金属線のような連続担体上に乗せて電解中へ嵌入することができる。

紡糸液をノズルから電界中に供給する場合、数個のノズルを用いて、繊維生産速度を向上することもできる。紡糸液を電界内に運ぶ別の方法も用いられ、例えば有孔板（孔にはマニホールドから紡糸液を供給する）が用いられる。

説明の目的のために以下に示す例においては、

10～25cmの距離が適当なことが判明したが、帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等が変化すると、最適距離も変るが、簡単な試験に便宜に決定できる。

用い得る繊維収集の別の方法は、実質上上記のような大型の回転円筒状帯電収集表面を用いることであるが、ベルト上を持ち去る代りに、繊維は、非導電性ピックアップ手段により表面の他の点から収集される。別の例では、静電気帯電表面は、ノズルに対し同軸的にかつ適切な軸方向距離で設けたチューブの内外表面とすることができる。あるいは繊維の沈積およびチューブ体の形成は、管状または中央円筒状成形具で行うことができ、所望により、引き続き適宜な手段で、その成形具からマットを取り外す。用いる静電気電位は、一般に5KV～1000KV、好ましくは10～100KV、より好ましくは10～50KVの範囲である。所望の電位を作る任意の適当な方法が用いられる。したがって、第1図では普通のグアン・デ・グラフ装置の使用を示したが、他の市販のより便利な装

置が公知であり、これらも適当である。

勿論、静電荷を荷電表面から逃がさないのが望ましく、荷電表面が付帯設備、例えば繊維捕集用ベルトと接触している場合、そのベルトは非電導性材料製でなければならない(しかし勿論、そのベルトは荷電表面を紡糸液から絶縁してはならない)。ベルトとしてメッシュ寸法3nmの薄い“テリレン”(登録商標)製ネットを用いるのが便利なのが判明した。装置の支持体、ベヤリング等はすべて適当に絶縁すべきことは明らかである。

以上は、本発明を防水性シート状製品や繊維フィルター製造に適用する時に好ましい静電紡糸法についての説明であるが、液晶素子に適用する際には第2図の装置が好ましい。これに図示されるノズル11は、内径0.2 μm で、ノズル11の内部に金属端子があり、これに、数10KVの高圧が印加される。紡糸液は、ノズル11の先端から、通常は1ml/時~20ml/時好ましくは2~5ml/時の流量で流出し、高電場のために引出され、細い繊維が形成される。ノズル11に対向す

る位置でノズル11から20cm程度のところに、アースされた透明導電極付き基板12が配置され、これに、前記の細い繊維が堆積する。第2図の中に示されるように、ケージと呼ばれる補助電極13にノズル11より低い電圧を印加することで、紡糸繊維を無駄なく基板に堆積させることが可能である。補助電極13は存在しなくても、静電紡糸は指向性があり、かなり高い生産効率で、細い繊維が基板に堆積するが、補助電極13により、さらに効率よく繊維を収集でき、これは、より好ましい形態である。

補助電極13の電圧は5~20KV程度で良く、最適の電圧は、ノズル11の高さ、補助電極13の高さ、中心からの補助電極13の距離、ノズル11の電圧など、様々な要因に依存する。繊維が堆積される基板13は、通常、望ましくは、X-Yステージ(図示なし)によつて移動させられ、これによれば、均一な静電紡糸が可能である。

又、さらに、連続生産を考えると、第3図のような装置が有効である。第3図において、スプレー18から引出され、スプレーされる。

このスプレー現象は、非常に複雑で、その解析は困難を極めるが、電界中での溶液の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によつて決められていると考えられている。

このスプレーを長時間行なうと、噴出口18の付近に、ポリマーが付着してくる。このポリマーは、場合によつては、噴出口18をふさぎ、スプレー現象を中断させたり、又はスプレーの方向を変化させたり、その弧がり方を不安定にさせる。しかるに本発明におけるポリテトラフロエチレンを材料としたノズルを用いると、噴出口18の付近には、ポリマーが付着がおこらない。これは紡糸液とテトラフロエチレンのぬれ特性に起因すると考えられ、タフノール又はポリアセタールでは、紡糸液のぬれ性がよく、溶媒が蒸発した後噴出口18の周辺にポリマーが付着して残ってしまうが、ポリテトラフロエチレンは、紡糸液をはじきやすく、そのため噴出口18の付近にポリマーが付着しにくく、よつて長時間に渉つて安定なスプレー

イ・ヘッドすなわちノズル11がローラー14で運ばれ、コンベヤー15のベルト16に向けられ、ガラス基板、PES、PET、等がコンベヤー15で運ばれ、ノズル11の下を通りすぎる。

ノズル11の詳細な断面は、第4図に示される。ノズル11は、一般には円柱状で、その先端部は円錐状になっている。紡糸液は、1つ以上の通路16から、中間部分17を通り、噴出口18へ運ばれる。中間部分17と噴出口18との間の溝19の噴出口18に近いところに、導電性の部材20が取り付けられる。この部材20は、高電圧線21(第3図)を介して、高電圧発生器24の高電圧端子22に接続され、高電圧発生器24のアース部26は、コンベヤーの裏側にある基準面28に接続される。

高電圧発生器24によつて、部材20が高電圧を有し、基準面28がアースされているので、急峻な電圧勾配が、噴出口18の付近に発生する。マイナス電荷が、非常に強い電磁気力で基準面28に引つ張られ、それに伴い、紡糸が噴出口

18から引出され、スプレーされる。

このスプレー現象は、非常に複雑で、その解析は困難を極めるが、電界中での溶液の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によつて決められていると考えられている。

このスプレーを長時間行なうと、噴出口18の付近に、ポリマーが付着してくる。このポリマーは、場合によつては、噴出口18をふさぎ、スプレー現象を中断させたり、又はスプレーの方向を変化させたり、その弧がり方を不安定にさせる。しかるに本発明におけるポリテトラフロエチレンを材料としたノズルを用いると、噴出口18の付近には、ポリマーが付着がおこらない。これは紡糸液と^{ポリテトラフロエチレン}テトラフロエチレンのぬれ特性に起因すると考えられ、タフノール又はポリアセタールでは、紡糸液のぬれ性がよく、溶媒が蒸発した後噴出口18の周辺にポリマーが付着して残ってしまうが、ポリテトラフロエチレンは、紡糸液をはじきやすく、そのため噴出口18の付近にポリマーが付着しにくく、よつて長時間に渉つて安定なスプレー

が行なわれる。

2種類の紡糸液を使用する場合には、第5図または第6図に図示されるノズルが望ましい。第6図では、平行な2つの溝19a、19bが、スプレー端(ノズル端)18cから離れた所に位置し、高電圧の部材20a、20bが、それぞれ図示のように配置される。2つの紡糸液は、溝19a、19bから出て、面58a、58bをつたわり、ノズル端18cにおいて、初めて互に接触し、スプレーされる。第5図では、高電圧の部材20cが、スプレー端18cに存在する。

この例を拡張して、溝19をたくさん設ければ、2より多くの紡糸液を同時にスプレーすることは可能である。なお、第5図および第6図のノズルにおいても高電圧の部材20a、20b、20c以外の材質をポリテトラフルオエチレンとすることで、スプレーの質が向上でき、長時間の安定使用が可能となる。

さらに大量生産を考えると21のようなノコギリ歯状のマルチノズル11d(第7図)が有効と

はPTFEを安定化しうる任意の範囲のものでよく、例えばトリトンX100およびトリトンDN65である。紡糸液は、接地針端から20cmに位置したネット(ローラー上の荷電:20KV-Ve)上へ20本のポリテトラフルオエチレンのノズルから紡糸した。2時間スプレー行なつたが途中まったく不安定などなく、問題は発生しなかつた。

繊維は約16cm幅にわたって沈着し、3.0厚のシートが得られた。次いでこのシートを取り除き、ステンレス鋼ガーゼ上に置き、360°Cで5分間焼結した。強靱な多孔性の白色のわずかに粗な、均一厚のシートが得られ、このものは60%の自由空間を有する網状構造に外壁上一体結合した平均直径2~3ミクロンの繊維から構成されていた。

実験例2

繊維形成ポリマーとしてPVB(西独ヘキスト社、B60T)を用いこのものをインプロピルアルコールに溶解して6%溶液とした。

0.25グラムのCoronate HL(日本の日本ポリ

なる。これにも、ポリテトラフルオエチレンを用いることは可能である。

以上に述べたように、紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて、繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上でシートの形で捕集する静電紡糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフルオエチレンとすることで、長時間の安定したスプレーが可能となる。

実験例1

第1図の装置を使用した。ペルトは、テリレン(登録商標)の20cm幅のネットであつた。

60%のPTFE固形分含量で2%のトリトンX-100界面活性剤(ローマアンドハース社)を含む(PTFE基準w/w%)水性ポリテトラフルオエチレン分散液80部(w/w)とポリエチレンオキシド"ポリオクス"WSRN 3000の10%水溶液20部(w/w)とを混合することにより、紡糸液を作つた。このPTFEは数平均粒径0.22ミクロンであり、標準比重2.190であつた。界面活性剤

ウレタン株式会社(NPUと略称)から入手)を架橋剤として、50グラムのポリビニール・ブチラール溶液に加え、均一に溶解する迄振盪した。ついで、酸化インディウム・酸化スズ(15:5)を基材とする透明導電層をポリエステル・フィルム上に、スパッタリング法で、500Åの厚さに形成させ、このものを切断して、厚さ100μmの7cm×7cmの個片とした。ついで、第2図のような静電紡糸装置に第4図のポリテトラフルオエチレン製ノズルを採用したものを用いて、上記のポリビニール・ブチラール液を上記の導電性ポリエステル・フィルム上にスプレーさせた。ポリマー溶液の流速は2.0cc/時であり、噴出電圧は直流25キロボルト、ケージ電圧10KV、ノズル高さ23cmであつた。スプレー時間は1時間30分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

(比較例1)

実験例2とまったく同じ紡糸液を、まったく同じ条件で、第2図の装置でポリアセタールのノズ

ルを用いて、スプレーした。

スプレー開始から20分後には不安定となり、30分後にはスプレーは止まってしまうた。

実験例3

ポリマーとしてポリビニールアルコール (PVA, BDH Co. Ltd 製, 分子量: 125,000) を用い、これをインプロビルアルコールと水よりなる混合溶媒 (混合比は50対50) 上に溶解して3.5%液とした。実験例2と同様にして導電性ポリエステル・フィルムを調製した後、第3図の静電紡糸装置に第4図のポリテトラフロロエチレン製ノズルを用い、PVA 紡糸液の流速を2.0 cc/時とし、噴口電圧を直流で28キロボルトとして、上記の導電性フィルム上に前記のPVA 溶液をスプレーさせた。スプレー時間は、2時間10分であつたがこの間スプレー状態に何の変動も見られず、フィルム上全領域にわたつて、均一に繊維マットが沈着した。

(比較例2)

実験例3とまったく同じ紡糸液を、まったく同

ー20 Kvの静電荷を負荷した。円筒状受容体を100 rpmで回転させた。ノズルは接地しておいた。スプレー時間は45分でその間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

形成されたポリウレタン繊維は2~4ミクロンの平均直径であり、受容体表面上に管状マットの形で捕集された。厚さが約2mmとなつたときに静電紡糸を終了した。その管状マット製品はスリーブから剥離できた。

このようにして得られる製品の対液体表面張力特性を測定するため、上記装置の円筒状受容体の代りにペルト状移動平面受容体を用いて上記操作を繰返して厚さ75ミクロンの平らなマットを作つた。このマットは、「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス」1969年第13号第1741~1747頁に記載されるオウエン及びウエント (Owent - Wendt) 改良法で測定したところ、75°の接触角を示し、また静水圧ヘッド試験 (英国標準 BS 2823) で1.7 cmの水柱を支持した。またこの平らなマットから切り出した円板 (直径

1.3 cm) を、一定区域の皮膚全層を切除したウサギの傷の表面に適用したところ、マット内への体液の浸透は見られず、治つた傷には光沢組織が存在せず美しく整つていた。

実験例4

ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン混合溶剤中のポリウレタン [ダルトフレックス (Daltoflex) 330S; 商標] の2.5%溶液 (導電率 1×10^{-6} モー/cm) を紡糸用溶液として用いた。静電紡糸装置は第8図に示した形式のものを用いた。第8図で41はポリテトラフロロエチレン製ノズル、42および43は円筒状受容体、44は静電発電機 (パン・デ・グラフ機)、45は紡糸液の通路を示す。ノズル直径0.25 mmのポリテトラフロロエチレン製ノズル41と、軟質連通気泡ポリウレタン発泡体のスリーブ42を有する金属管43からなる円筒状受容体との間の距離を1.5 cmとした。発電機44により受容体に

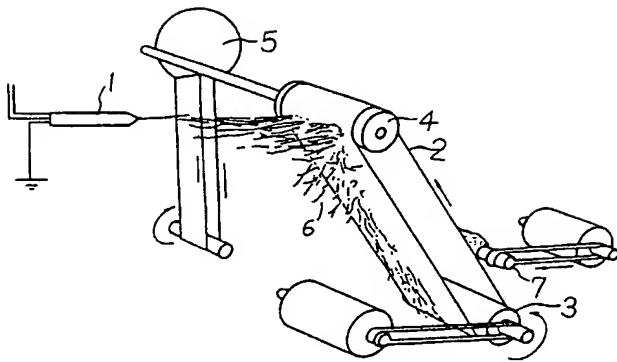
1.3 cm) を、一定区域の皮膚全層を切除したウサギの傷の表面に適用したところ、マット内への体液の浸透は見られず、治つた傷には光沢組織が存在せず美しく整つていた。

4. 図面の簡単な説明

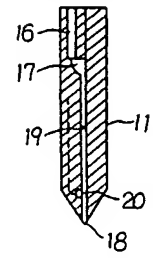
第1図は、静電紡糸装置の1例を示す斜視図である。第2図は、静電紡糸装置の第2例を示す斜視図である。第3図は、静電紡糸装置の第3例を示す図解図である。第4図、第5図、第6図および第7図は、静電紡糸装置に採用されるノズルの3つの断面図および1つの斜視図である。第8図は、静電紡糸装置の第4例を示す。

図面において、1および11はノズル、16は紡糸液の通路、17は中間部分、18は噴出口、20は高電圧の部材、28はアースされた基準面を示す。

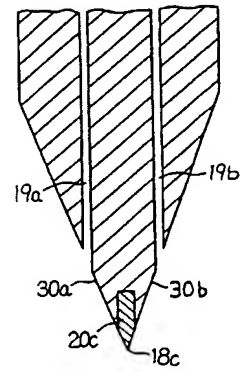
第1図



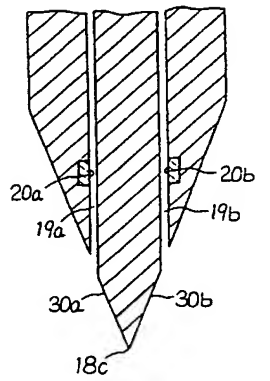
第4図



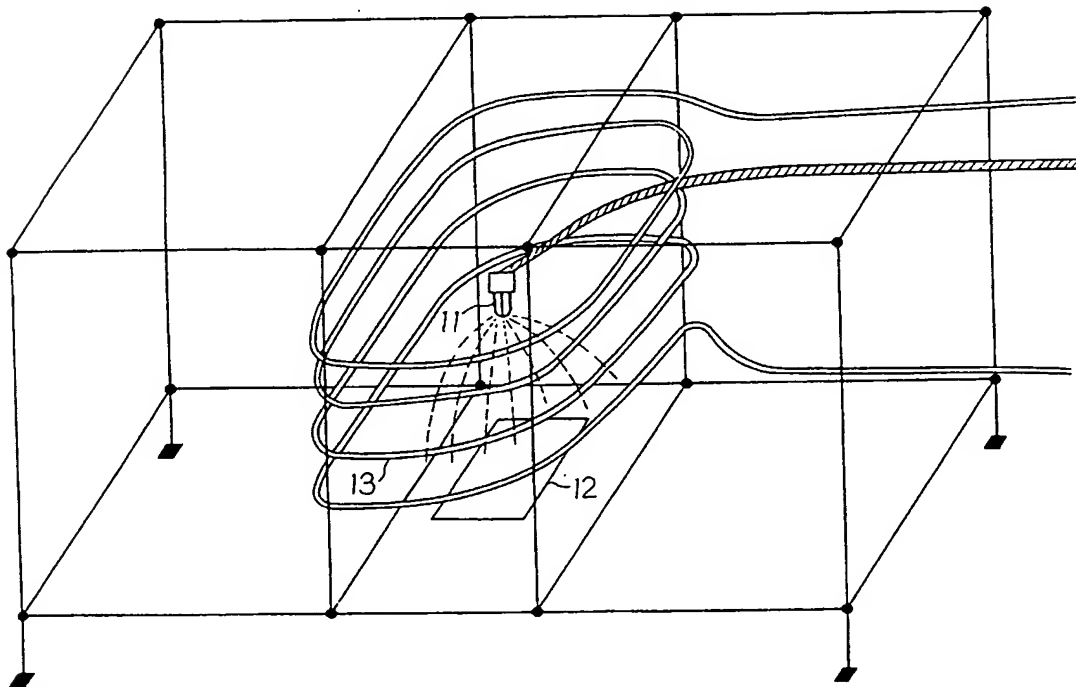
第5図



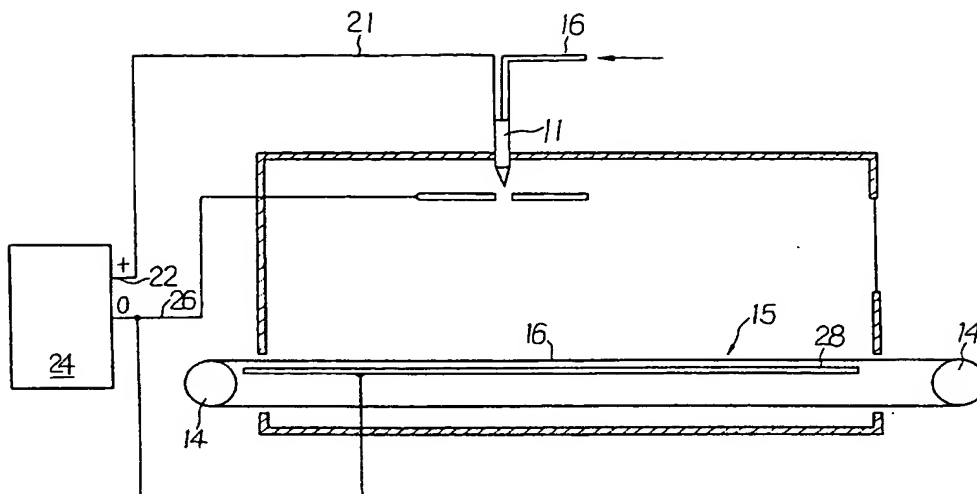
第6図



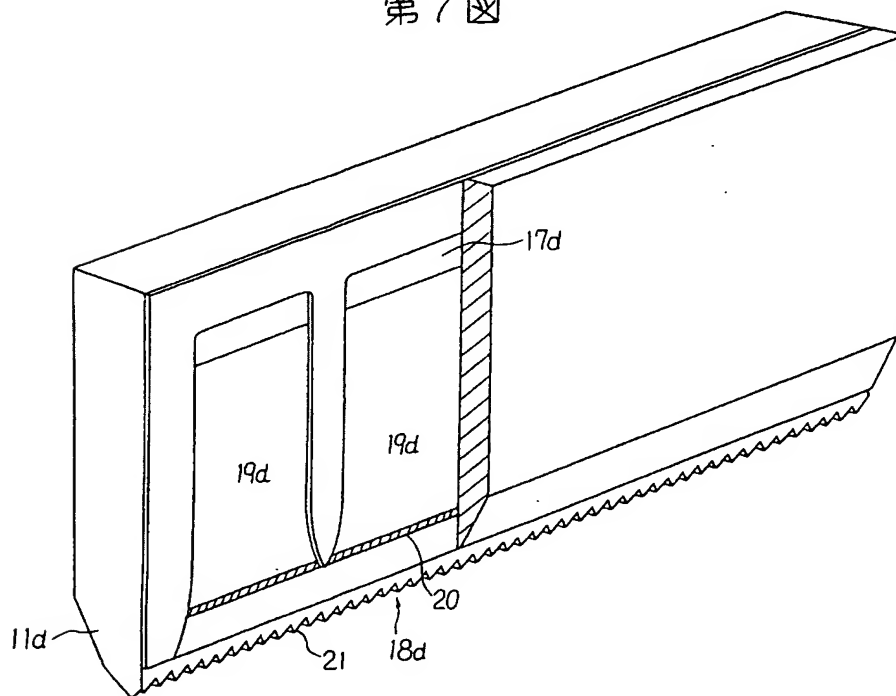
第2図



第3図



第7図



平成 3年 2月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第 299725 号

2. 発明の名称

静電紡糸の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

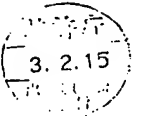
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
パレスビル

名 称 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

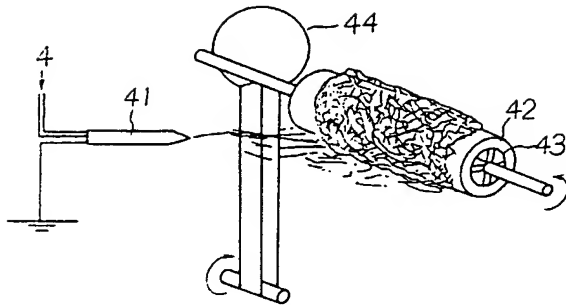
4. 代 理 人

〒105 住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 電話 (3591)0281

(6645)氏 名 八 木 田 茂



第8図



△ 補正の対象

明細書の全文及び図面。

△ 補正の内容

- (1) 明細書全文を別紙のとおり補正する。
- (2) 図面の第1図、第5図及び第6図を削除し、第3図を第1図、第4図を第3図、第7図を第4図、第8図を第5図とそれぞれ図番を補正する。
- (3) 前記図番を補正した図面の第1図、第4図及び第5図を添付の図面と補正する。

全文補正明細書

1 発明の名称

静電紡糸の製造方法

2 特許請求の範囲

紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引出し、かくして形成された繊維状物質を電極上で捕集する静電紡糸法において、紡糸液を噴出させるノズル先端部の材質をポリテトラフルオロエチレンとすることを特徴とする、静電紡糸の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、静電紡糸法による繊維状物質の製造方法に関する。更に詳しくは、静電紡糸法によつて繊維状物質を製造する装置の噴出口ノズルの材質の改良に関する。

(従来技術)

本発明による繊維状集合体は主として、紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引出し、かくして形成された

繊維状物質を電極上で捕集する静電紡糸法を改良して製造される。

液体、例えば繊維形成物質を含有する溶液の静電紡糸法は、公知であり、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭55-76156号の公報に記載されているが、有端電極兼噴出口ノズル（以下、単にノズルと称する）の材質については、細かい記載はなく、公報の中の図から判断して、導電性ノズルを使用していると考えられる。また特開平2-23316号においては、タフノール（TUFNOL 登録商標）が用いられている。また、それ以外に、この種のノズル用材料としては、加工性、耐溶剤性等の点から見て、ポリアセタールが使用されている。

（発明が解決しようとする課題）

静電紡糸法においては、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-617号、同63-543号の公報に記載されているように、導電性の材質と思われるノズルを用いて紡糸液を電界内に導入

糸液を噴出させるノズル先端部の材質をポリテトラフルオロエチレンとすることを特徴とする静電紡糸の製造方法である。

ポリテトラフルオロエチレンは、耐熱性、耐薬品性のきわめてすぐれたプラスチックであり、射出成形、押出成形、ラム押出成形等の通常の加工方法によつて作製することができる。

本発明に使用されるノズルは、複雑な電極取付加工を要するので、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をラム押出成形して得られる部品を機械加工することによつて作製される。

本発明において、紡糸液を噴出するノズル先端部とは、噴出口が開口しているノズル先端部及びその付近を意味し、通常はコーン状を呈している。本発明においては、ノズルの製作上の便宜から、ノズル全体をポリテトラフルオロエチレンで作製することもできる。

本発明におけるノズルの先端部に開口する噴出口及び噴出口通路の内径は、0.01mmから5mmの範囲が望ましく、更に好ましくは0.05mmから1

することにより紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引出し、かくして形成された繊維状物質を電極上で、シート状その他適宜の形態で長時間にわたつて捕集すると、繊維状物質を引出す紡糸現象（以下、スプレーと呼ぶ）が不安定で、時間とともにその方向や、拡がりの具合が変化し、途中、何回にもわたつて目づまりによる断続的なスプレーとなる。

特開平2-23316号に記載されているタフノールのノズルを用いても、ポリアセタールのノズルを用いても、同様な不安定現象が発生する。このような現象は大量生産を考慮した場合、製品の安定生産を困難とさせ、非常に重要な問題となる。本発明の目的は、この問題を解決することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明は、前述の課題を解決するためになされたものであり、紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて繊維状物質を引出し、かくして形成された繊維状物質を電極上で捕集する静電紡糸法において、紡

糸である。

本発明においては、いわゆる静電紡糸法において使用されるあらゆる高分子物質溶液等が使用される。本発明でこのようにして使用される高分子ポリマーを例示すれば、ポリビニルアルコール（以下PVA）、ポリビニルブチラール（以下PVB）、ポリアクリルニトリル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリウレタン、フッ素化炭化水素、ポリエステルポリアミド及びポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシドなどがあり、これらを溶融するか溶解可能な溶媒に溶解させ、もしくは分散可能な溶媒に分散させて紡糸液を得る。

紡糸液には、繊維状物質を構成するポリマーと相溶性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料等の化学物質が混合されていても良い。

更に、繊維状物質の耐熱性やその他の特性を向上させるための架橋剤、硬化剤、反応開始剤、あ

るいは屈折率調製のための少量の添加剤が混合されていても良い。

紡糸液は静電紡糸法により、電場内に導入し、電極に向かつて吸引されて繊維状物質となる。生成した繊維状物質は適宜に配置した電極上に捕集される。

繊維状物質を捕集する電極とは、金属、無機物、有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば良い。また絶縁物上に、導電性を示す金属、無機物、有機物の薄膜を持つものであつても良い。該薄膜は、蒸着、スパッタリング、CVD等の真空技術を用いて、または通常のコーティング技術を用いて形成できる。

以下、図面を参照しながら、本発明を具体的に説明する。

(実施例)

静電紡糸法においては、連続生産を考えると第1図のような装置が有効である。第1図において、スプレーヘッドすなわちポリテトラフルオロエチレンで作製されたノズル11が、ローラー14で

マイナス電荷が、非常に強い電磁氣的力で基準面28に引つ張られ、それに伴い、紡糸が噴出口18から引出され、スプレーされる。

このスプレー現象は、非常に複雑で、その解明は困難を極めるが、電界中での溶液の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によつて決められていると考えられている。

このスプレーを長時間行なうと、噴出口18の付近にポリマーが付着してくる。このポリマーは、場合によつては噴出口18をふさぎ、スプレー現象を中断させたり、またはスプレーの方向を変化させたり、その拡がり方を不安定にさせる。しかるに本発明におけるポリテトラフルオロエチレンを材料としたノズルを用いると、噴出口18の付近にはポリマーの付着がおこらない。これは紡糸液とポリテトラフルオロエチレンのぬれ特性に起因すると考えられ、タフノールまたはポリアセタールでは、紡糸液のぬれ性がよく、溶媒が蒸発した後には噴出口18の周辺にポリマーが付着して残ってしまうが、ポリテトラフルオロエチレンは、紡

糸液をばじきやすく、そのため噴出口18の付近にポリマーが付着しにくく、よつて長時間にわたつて安定なスプレーが行なわれる。

さらに大量生産を考えると、ノコギリ歯状のマルチノズル11' (第4図)が有効となる。これに、ポリテトラフルオロエチレンを用いることでスプレーの質を向上でき、長時間の安定使用が可能となる。

以上に述べたように、静電紡糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフルオロエチレンとすることで、長時間の安定したスプレーが可能となる。

本発明においては、ノズル11の材質をポリテトラフルオロエチレンにすることを特徴としている。

高電圧発生器24によつて、部材20が高電圧を有し、基準面28がアースされているので、急峻な電圧勾配が、噴出口18の付近に発生する。

本発明による静電紡糸の製造方法では、第2図に示した装置を適用することも可能であり、以下簡単にその使用方法を説明する。

内部に金属端子を持つノズル11は、内径0.2mmで数10kVの電圧が印加される。紡糸液は、ノズル11の先端から通常1~50cc/時、好ましくは2~20cc/時の流量で流れ出し、高電場のために曳糸され、細い繊維状物質が形成される。

本発明による静電紡糸の製造方法では、第2図に示した装置を適用することも可能であり、以下簡単にその使用方法を説明する。

内部に金属端子を持つノズル11は、内径0.2mmで数10kVの電圧が印加される。紡糸液は、ノズル11の先端から通常1~50cc/時、好ましくは2~20cc/時の流量で流れ出し、高電場のために曳糸され、細い繊維状物質が形成される。

ノズルに対向する位置に、接地された透明電極付きの基板12が置かれ、この基板上に繊維状物質が堆積する。この際、図中に示したように補助電極13にノズル11よりも低い電圧を印加し、得られた繊維状物質を無駄なく基板12に堆積させることが可能である。補助電極13を設けなくても静電紡糸には指向性があり、かなり高生産効率で繊維状物質が基板に堆積するが、補助電極の使用は、より好ましい。この補助電極は、通常ケージと称される。

補助電極の最適電圧は、ノズルの高さ、補助電極の高さ、中心からの距離、ノズル電圧等さまざまな要因に依存するが、通常は0~20 kV程度で良く、好ましくは0~10 kV程度である。

繊維状物質が堆積する基板は、図中には記載されていないがX-Yステージにより移動させながら静電紡糸し、均一な堆積物を得ることが望ましい。

実施例 1

繊維形成用ポリマーとしてPVB（西独ヘキスト

社B 60 T）を用いこのものをイソプロピルアルコールに溶解して6%溶液とした。

0.25グラムのCoronate HL（日本ポリウレタン株式会社（NPUと略称）から入手）を架橋剤として、50グラムのPVB溶液に加え、均一に溶解する迄振盪した。ついで、酸化インジウム・酸化スズ（95：5）からなる透明導電層をポリエステル・フィルム上に、スパッタリング法で500Åの厚さに形成させ、このものを切断して、厚さ100 μmの7 cm×7 cmの個片とした。ついで、第2図のような静電紡糸装置に第3図のポリテトラフルオロエチレン（ICIフルオンG 201：フルオンは英国ICI社の登録商標）製ノズルを採用したものをを用いて、上記のPVB紡糸溶液を上記の導電性ポリエステル・フィルム上にスプレーさせた。ポリマー溶液の流速は2.0 cc/時であり、噴出口電圧は直流25 kV、ケージ電圧10 kV、ノズル高さ23 cmであつた。スプレー時間は1時間30分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

比較例 1

実施例1と全く同じ紡糸液を、全く同じ条件で、第2図の装置でポリアセタールのノズルを用いてスプレーした。

スプレー開始から20分後には不安定となり、30分後にはスプレーは止まつてしまつた。

実施例 2

ポリマーとしてPVA（BDH Co. Ltd製、分子量：125,000）を用い、これをイソプロピルアルコールと水よりなる混合溶媒（混合比は50対50）に溶解して3.5%液とした。実施例1と同様にして導電性ポリエステル・フィルムを調製した後、第1図の静電紡糸装置に第3図のポリテトラフルオロエチレン製ノズルを用い、PVA紡糸溶液の流速を2.0 cc/時とし、噴出口電圧を直流で28 kVとして、上記の導電性フィルム上に前記のPVA溶液をスプレーさせた。スプレー時間は、2時間10分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られず、フィルム上全領域にわたつて、均一な繊維状集合体を得られた。

比較例 2

実施例2と同じ紡糸液を、同じ条件で、第1図の装置でタフノール TUFNOL（登録商標）のノズルを用いてスプレーした。2時間にわたつてスプレーは可能であつたが、途中2回、各4分間、7分間スプレーが中断された。また中断前、10分間程度、スプレーの方向と拡がりが一定でなく、たえず変化していた。

実施例 3

ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン混合溶媒中のポリウレタン〔ダルトフレックス（Daltoflex）330S：商標〕の25%溶液（導電率 1×10^{-6} ジーメンズ cm^{-1} ）を紡糸用溶液として用い、静電紡糸装置は第5図に示した形式のものを用いた。第5図において、11はポリテトラフルオロエチレン製ノズル、42および43は円柱状受容体、44は静電発電機（パン・デ・グラーフ機）、16は紡糸液の通路を示す。ノズル直径0.25 mmのポリテトラフルオロエチレン製ノズル11の先端部と、軟質導通気泡ポリウレタン

発泡体のスリーブ42を有する金属管43からなる円筒状受容体との間の距離を15cmとした。発電機44により受容体に-20kVの静電荷を負荷した。円筒状受容体を100rpmで回転させた。ノズルは接地しておいた。スプレー時間は45分でその間スプレー状態に何の変動も見られなかった。

形成されたポリウレタン繊維状物質は2~4μmの平均直径であり、受容体表面上に管状マットの形で捕集された。厚さが約2mmとなつたときに静電紡糸を終了した。その管状繊維状集合体製品はスリーブから剥離できた。

このようにして得られた製品の対筋体表面張力特性を測定するために、上記装置の円筒状受容体の代りにベルト状移動平面受容体を用いて上記操作を繰返して厚さ75μmの平らな繊維状集合体を作製した。この繊維状集合体は、「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス」1969年第13号第1741~1747頁に記載されるオウエン及びウエント(Owent-Wendt)改良法

させて構成された光散乱型液晶素子である。

(12) 繊維フィルター

従来の紡糸法による繊維は、一般に10μm以上の直径を持つ繊維を提供する。0.5μm未満の粒子を効果的に捕捉するための繊維フィルターを製造するために、0.5μm未満の直径を持つ繊維状物質のみから成る繊維状集合体が要求されている。

(13) 多孔性シート状製品

例えば電解電池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分透析膜などに応用できる多孔性シート。ポリマーが適切な特性を有するときには、非濡れ液体(非親和性液体)から濡れ液体(親和性液体)を分離する隔膜としても使用できる。

(14) 医療用人工器官のライニング材料

人工心臓や人工血管の壁面は、接触する血液等の生体内生理物質と相容性を持たなければならない。この相容性は、これら人工器官の壁表面上に適切な物質よりなる繊維を薄くライニングすることによつて改善することが分かっている。このラ

で測定したところ、75°の接触角を示し、また静水圧ヘッド試験(英国標準BS 2823)で1.7cmの水柱を支持した。また、この平らな繊維状集合体から切り出した円板(直径1.3cm)を、一定区域の皮膚全層を切除したウサギの傷の表面に適用したところ、繊維状集合体内への体液の浸透は見られず、治つた傷には光沢組織が存在せず美しく整つていた。

以上のような本発明の製造方法で製造される繊維状集合体は、通常直径0.1~25μmの細い連続した繊維状物質の集合体であり、その応用範囲は、きわめて広く、かつ非常に貴重なものである。

(1) 液晶表示装置

これは、光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで、光透過性が変化するように液晶材料を選択的に制御できる装置であり、具体的には、英国特許出願8729344号、

8812135.5号及び特開平2-23316号に記載されているように偏光板を用いることなく、透明導電膜付基板に挟持された繊維状物質壁材に液晶を浸透

ライニング材料の主要な必要条件は、

(1) 細胞寸法に比べて繊維の直径が小さいこと。

例えば直径は、0.1~10μm、より望ましくは0.3~5μmであり、出来るだけ細い繊維を用いる方が、より理想的なライニング材料を得ることができる。

(2) ライニングは、その中に細胞の侵入を許容するのに十分な多孔性を持つこと。理想的な平均気孔寸法は、5~25μm、望ましくは7~15μmである。

(3) ライニングの厚みは、好ましくは、10~50μmである。

(4) ライニングは、ライニングされるべき壁面に、上記の特性を損なわない方法で接着可能であること。

(5) ライニング中に生体や細胞に対して有害な物質を含まないこと。

本発明にかかわる静電紡糸法によれば、例えば、ポリマーとしてフッ化炭化水素やポリウレタンを使用して、上記の要件を満足するライニング材料

を形成することができる。

(5) 細胞培養・バイオリアクター用の固定化用担体

直径 0.5 μm 未満に繊維化された繊維状物質に、酵素や微生物を固定化して、細胞培養やバイオリアクター用の固定化用担体として利用することができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は、静電紡糸装置の1例を示す斜視図である。

第2図は、静電紡糸装置の第2例を示す斜視図である。

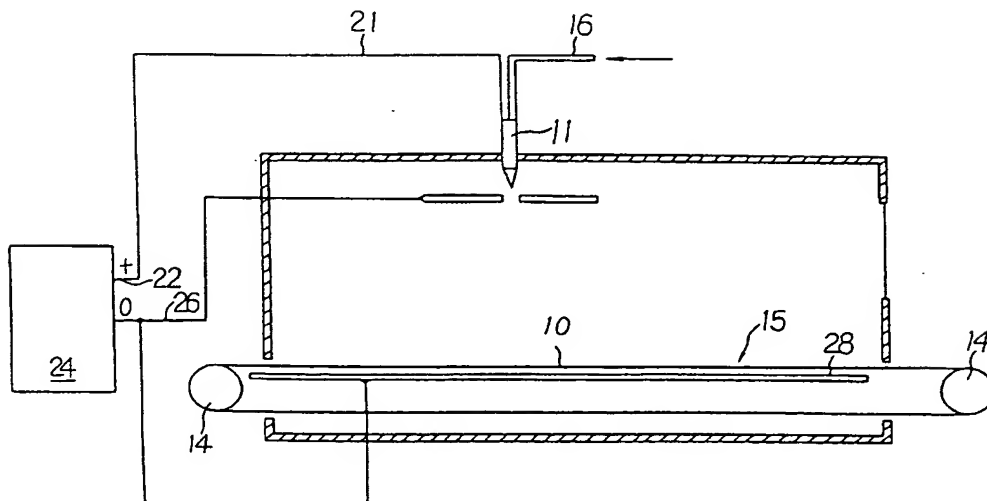
第3図、第4図は、静電紡糸装置に採用されるノズルの1つの断面図および1つの斜視図である。

第5図は、静電紡糸装置の第3例を示す。

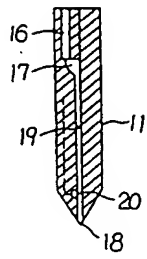
図面において、10…ベルト、11…ノズル、12…基板、13…補助電極、14…ローラー、15…コンベヤー、16…紡糸液の通路、17…噴出口への接続部、18…噴出口、19…噴出口通路、20…高電圧の導電性部材、21…高電圧線、22…高電圧端子、24…

高電圧発生器、26…アース線、28…アースされた金属板、42…発泡体スリーブ、43…発泡体の金属管、44…発電機。

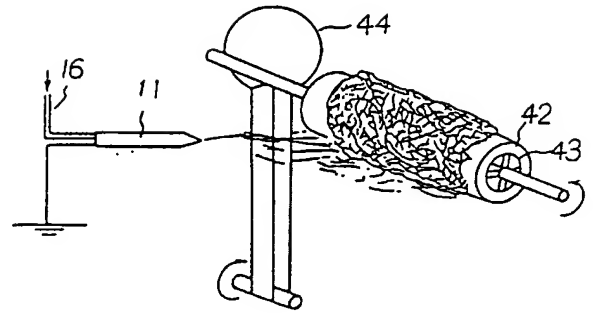
第1図



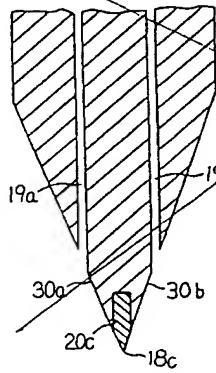
第3図



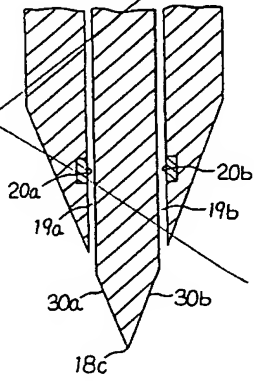
第5図



第5図



第6図



第4図

